



KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

PUBLICATION

(51) IPC Code: C23C 16/18

(11) Publication No.: P2003-0082909

(21) Application No.: 10-2003-0023681

(43) Publication Date: 23 October 2003

(22) Application Date: 15 April 2003

(71) Applicant:

Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.

(54) Title of the Invention:

Raw material compounds for use in CVD, and chemical vapor deposition of ruthenium compound thin films

Abstract:

This invention provides raw material compounds for use in CVD which contain organic ruthenium compounds as a main ingredient, the organic ruthenium compounds having two β -diketones plus one diene, one diamine or two organic ligands which are coordinated with ruthenium. In this invention, the vapor pressures of the organic ruthenium compounds are made preferable by specifying the number of the carbon atoms contained in the above β -diketones and the types of the above diene etc.

BEST AVAILABLE COPY

특 2003-0082909

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁷
C23C 16/18(11) 공개번호 특 2003-0082909
(43) 공개일자 2003년 10월 23일

(21) 출원번호	10-2003-0023681
(22) 출원일자	2003년 04월 15일
(30) 우선권주장	JP-P-2002-00116054 2002년 04월 18일 일본(JP)
(71) 출원인	다나까 가킨조꾸 고교 가부시끼가이샤
(72) 발명자	일본 도쿄도 쥬오꾸 니혼바시 가야바조 2조메 6-6 사이토마사유키
(74) 대리인	일본국카나가와켄히라초카시신마치2반73고다나까가킨조꾸고교가부시끼가이 샤기주초카이하츠센타나이 특허법인 원전

설명구 : 없음**(54) CVD용 원료화합물 및 루테늄 또는 루테늄 화합물박막의 화학기상 증착방법****요약**

본 발명은, 유기루테늄 화합물을 주성분으로 하는 CVD용 원료 화합물에 있어서, 루테늄에 2개의 β -디케톤류가 배위하고, 또한 디엔류, 디아민류, 2개의 유기 배위자가 더 배위한 유기루테늄 화합물을 주성분으로 하는 것이다. 본 발명에서는, 배위하는 β -디케톤류의 탄소수, 디엔류 등의 종류를 규정하는 것으로 유기루테늄 화합물의 증기압을 바람직하도록 하고 있다.

분야

CVD, 루테늄, 증기압

발명의 상세한 설명**발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

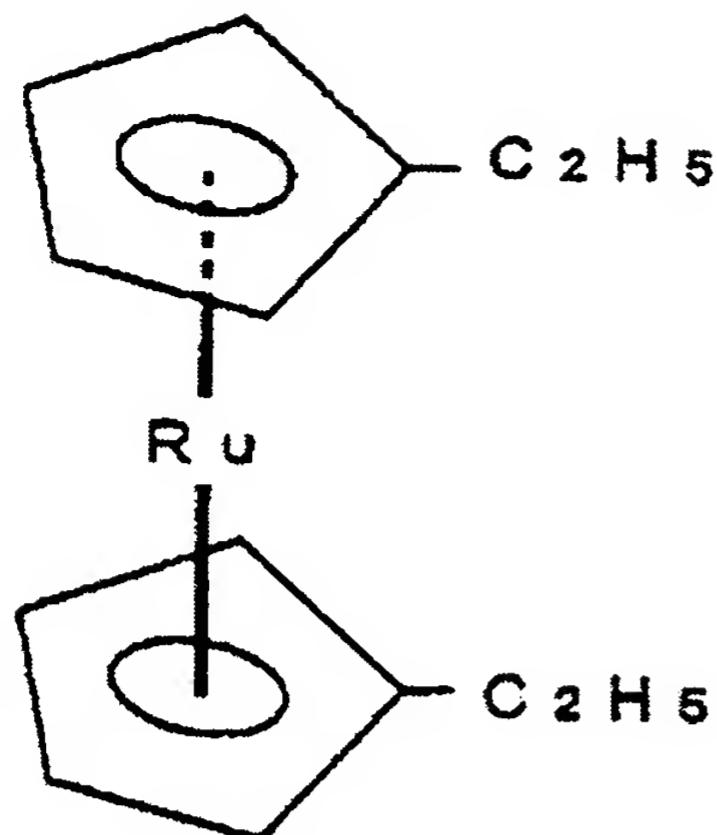
본 발명은 CVD 법에 의해 루테늄 또는 루테늄 화합물 박막을 제조하기 위한 원료에 관한 것이다.

근래에, DRAM, FERAM 등의 반도체 디바이스의 박막전극재료로서 루테늄 또는 루테늄 화합물이 적용되고 있다. 이는, 이를 재료가 비저항 등의 전기적 특성이 지극히 우수하기 때문이다. 예컨대 DRAM에서는 커페시터의 축적전극용 재료로서의 이용이 검토되어 있고, 그 고밀도화에 크게 기여할 수 있는 것으로 생각되고 있다. 그리고 루테늄, 루테늄 화합물 박막은, 이후, 박막전극의 중심재료의 하나가 될 것으로 주목받고 있다.

루테늄 또는 루테늄 화합물 박막의 제조방법으로서는, 스퍼터링법 외에, 화학기상 증착법(Chemical Vapor Deposition법: 이하 CVD법이라고 한다.)이 사용되는 경우가 많다. 이는, CVD법에 의하면 균일한 박막을 제조하기가 쉽기 때문이다. 또한 스텔커버리지(단차피복능)가 스퍼터링법과 비교하여 우수하기 때문이다.

여기에서, CVD법에 의한 루테늄박막 및 루테늄화합물 박막의 원료화합물로서 이용이 검토되어 있는 것으로서, 다음 식으로 나타내어지는 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄이 사용되고 있다. 이 유기루테늄 화합물은, 비스(시클로펜타디에닐)루테늄의 2개의 시클로펜타디엔 고리의 수소를 에틸기로 치환한 것이다.

식 1



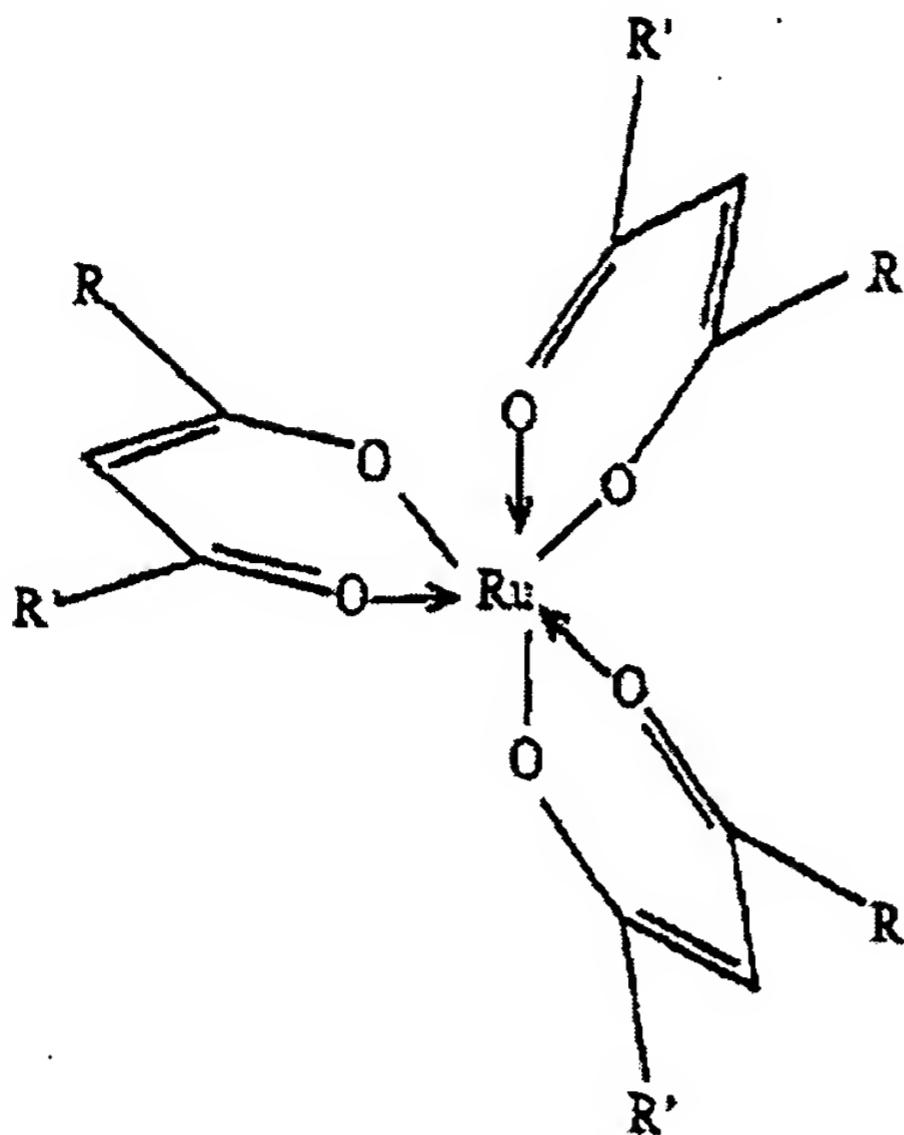
이 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄은, 저융점으로 상온에서 액체인 것으로 취급성이 양호하고, 또한, 증기압이 높기 때문에 박막의 제조효율이 우수한 것이어서 CVD 원료로서 적격이다.

또한, 최근에는 박막 제조코스트의 삭감, 자원의 유효이용의 관점에서, CVD 원료에 관해서도 리사이클(recycle)기술의 도입이 검토되어 있고, 그 경우에는 사용이 끝난 원료로부터 효율적으로 미반응의 화합물을 분리, 정제하는 것이 필요해진다. 이것에 대하여, 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄은 증기압이 높고, 열적으로도 안정성이 양호하기 때문에, 이 미반응 화합물을 분리, 정제가 비교적 용이해서 종류 등의 적절한 수단에 의해 효율적인 리사이클이 가능하다.

그런데, 박막전극에 있어서는, 그 순도의 고저, 형태(morphology)의 양호 여부가 중요하지만, 아들과 같이 기판과의 밀착성도 중요하다. 여기서, 반도체 디바이스의 기판으로서는 SiO_2 또는 SiO_2 막이 사용되는 경우가 많지만, 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄에 의해 제조되는 루테늄 박막은 SiO_2 에 대한 밀착성이 비교적 약하다고 하는 문제가 있다. 그리고, 이 문제에 관해서는 CVD에 의한 박막형성 전에, 스퍼터링에 의해 Ru 기초층(하지층)을 형성하는 방법을 택하고 있지만, 이는 공정수의 증가로 연결되기 때문에, CVD 원료로서 보다 밀착성이 높은 박막을 제조할 수 있는 유기 화합물의 개발이 기대되고 있다.

그래서, 이 밀착성에 대한 요구에 응하도록, 근래 제안되고 있는 유기 루테늄 화합물이, 다음식으로 나타내어지는 트리스(β -디케토네이트)루테늄이다(이 화합물의 상세에 관해서는 일본특허공개 2000-212744호를 참조할 것).

식 2



(구조식중, R 및 R'은, 각각 탄소수 1~4의 서로 다른 알킬기를 나타낸다.)

이 유기 루테늄화합물은, 루테늄에 3개의 β -디케톤류를 배위시킨 것이지만, 치환기에 의해 상온에서의 상태가 달라서, 액체의 화합물과 고체의 화합물이 있고, 상온에서 고체의 화합물에 관해서는 유기용매에 대한 용해도가 높기 때문에, 용매에 용해시키므로써 CVD 원료로 할 수 있어, 어느 경우에도 CVD 원료로서의 이용가능성이 있다고 한다. 그리고 이 트리스(β -디케토네이트)루테늄에 의해 제조되는 루테늄 박막은, SiO_2 에 대한 밀착성이 우수하고, 이 점이 특히 기대되는 화합물이다.

그렇지만, 본 발명자들에 의하면, 상온에서 액체상태를 나타내는 트리스(β -디케토네이트)루테늄(R_3Ru 에 텔기이고, R_2 가 부틸기인 트리스(2,4-옥타디오네이트)루테늄이나, R_2 가 메틸기이고, R_1 가 이소부틸기인 트리스(6-메틸-2,4-펩타디오네이트)루테늄은 상온에서 액체이다)은, 증기압이 낮기 때문에 박막의 제조효율이 나쁘고, 효율을 확보하기 위해서는 박막제조시의 가열온도를 높게 할 필요가 있다. 그리고 그 때에 기화온도를 필요 이상으로 높게 하여 원료를 과열하면, 불활성 분위기 내에 있더라도 분해되는 경향이 있다. 그 때문에 대용량의 원료가스를 사용하여 박막제조를 행하는 경우에 있어서는, 원료가스의 가열제어가 곤란하다. 따라서 액체의 β -디케토네이트루테늄은 대형 기판에서의 박막제조, 대량생산에 대응할 수 없다.

더욱, 증기압이 낮으면 사용한 원료로부터 미반응 화합물을 증류 등에 의해 분리정제하는 것이 곤란하고, 또한, 전술한 바와 같이 쉽게 분해되는 화합물에서는 사용되고 난 원료중의 미반응 화합물의 잔존량도 적어, 분리가 가능하더라도 효율적인 회수가 불가능하다. 따라서, 이 화합물을 사용한 박막의 제조 코스트는 결과적으로 상승하게 된다.

또한, 고체의 트리스(β -디케토네이트)루테늄 화합물에 관해서는, 가령 용매에 용해시키므로써 CVD 원료로서 사용할 수 있다순 치더라도, 고체상태인 것은 리사이클을 고려하면 반드시 바람직한 것은 아니다. 액체에 용해시킨 고체를 회수하는 것은 증류 등으로서는 곤란한 경우가 많기 때문이다.

따라서, 트리스(β -디케토네이트)루테늄은, 박막의 밀착성에 관하여는 이점은 있지만, 증기압의 고저에 의한 박막 제조 효율이나 리사이클의 대용가능성이라는 점에서는 문제가 있는 화합물이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이상과 같은 배경하에 이루어진 것으로서, CVD 법에 의해 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막을 제조하기 위한 원료화합물에 관해서, 상온에서 액체상태인 것을 전제로 하고, 이것에 상기한 2개의 화합물의 장점, 요컨대, 안정성이 양호하고 증기압이 높으며 리사이클에 대응 가능할 뿐만 아니라, 기판에 대한 밀착성이 높은 박막을 얻을 수 있다는 조건을 구비하는 유기 루테늄 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그리고 그 유기 루테늄 화합물을 사용한 박막제조방법을 제공하는 것도 목적으로 한다.

발명의 구성 및 쪽을

이러한 과제를 해결하기 위해, 본 발명자들은, CVD 법에 있어서 박막을 제조하는 과정의 해석에 의하지

않고, 바람직한 화합물의 구성을 미루어 생각하였다. CVD법에서는 기화한 원료화합물을 기판상으로 수송하여, 기판상에서 원료화합물을 분해, 산화 등을 시켜 목적의 박막구성물질을 석출·퇴적시켜 박막으로 하고 있다.

이와 같은 CVD법의 공정에 있어서, 루테늄박막의 형성공정에 있어서는, 대별하면 2개의 공정으로 이루어진다. 제 1 단계는, 잠복기간 또는 인큐베이션 타임이라고도 불려지는데, 기판상의 루테늄 결정핵의 생성공정이다. 이 공정에서는 박막상태의 것은 존재하지 않고, 기판상에 무수히 많은 루테늄결정핵이 점재(点在)하여, 기판상에서 평면적으로 성장하는 것이다.

그리고, 실제로 박막으로서의 성장이 생기는 것은, 이 제 1단계(잠복기간)의 다음 단계이다. 이 단계에서는 제 1단계에서 발생한 결정핵의 촉매작용에 의해 원료가스의 분해반응을 촉진하고, 이것에 의해 박막의 급격한 성장이 생긴다.

여기서, 본 발명자들은, 박막의 기판에 대한 밀착성은 제 1단계에서 생성하는 결정핵의 수, 기판을 구성하는 물질에의 친화성에 크게 의존한다고 고찰하였다. 즉, 밀착성이 양호한 박막을 제조하기 위해서는, 제 1단계에서 기판물질과 친화성을 갖는 결정핵을 보다 많이 생성할 수 있는 화합물을 원료로 하는 것이 바람직하다고 생각하였다.

그래서 본 발명자들은 밀착성이 양호한 박막을 제조할 수 있다고 하는 트리스(β -디케토네이트)루테늄에 관해서, 그 요인을 검토하였다. 그 결과, 분자내에 포함되는 Ru-O 결합이 박막의 밀착성에 크게 기여하고 있는 것을 찾아냈다. 본 발명자들에 의하면, 이 Ru-O 결합에 의해 제 1단계의 기판상에서 생성하는 결정핵이 산소활유량이 높은 산화루테늄에 가까운 형태로 석출되고, 이 산화루테늄에 유사한 결정핵의 밀착성이 높은 것이 박막의 밀착성을 향상시키고 있는 것이다.

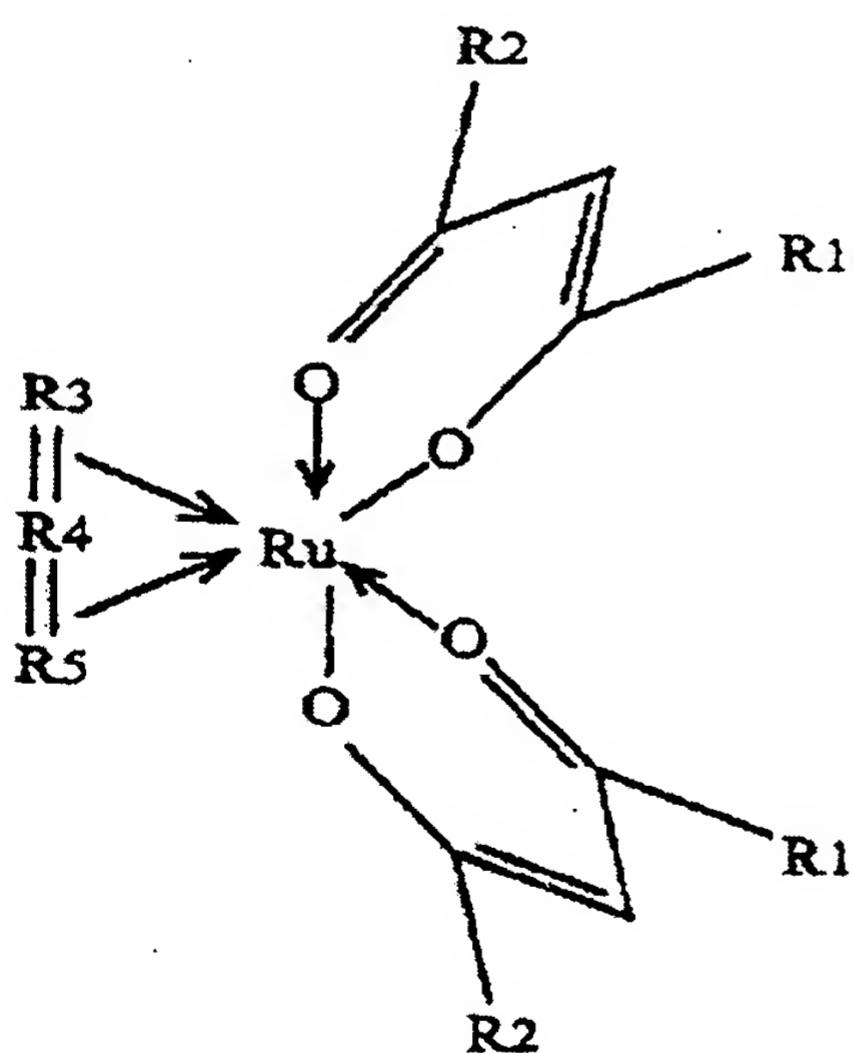
이상의 고찰을 바탕으로, 본 발명자들은 박막의 밀착성 확보를 위해서는 분자 내에 산소를 함유하는 유기화합물이 바람직하다고 생각하였다.

한편, 본원의 또 하나의 과제인 증기압에 관해서 검토하면, 분자량이 큰 화합물은 증기압이 낮게 되는 경향이 있다. 이 때문에, 증래의 트리스(β -디케토네이트)루테늄의 대부분은, 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄과 비교하면, 보다 분자량이 큰 배위자(β -디케톤류)가 3개 배위하고 있기 때문에, 화합물 전체의 분자량도 크고 증기압이 낮게 되는 것으로 생각된다.

그래서, 본 발명자들은 이상의 고찰을 기초로, 바람직한 유기루테늄 화합물로서는, 산소를 포함하는 배위자인 β -디케톤류를 배위하면서, 낮은 분자량의 것으로 하고, 이 조건과 상온에서 액체상태라고 하는 전제조건을 구비하는 화합물에 대하여 검토하였다. 그리고, 그 결과, β -디케톤류의 배위수를 2로 하고, 또 한 소정의 배위자가 배위하는 미하의 3중의 유기루테늄 화합물을 밝혀내어, 본 발명에 이르렀다.

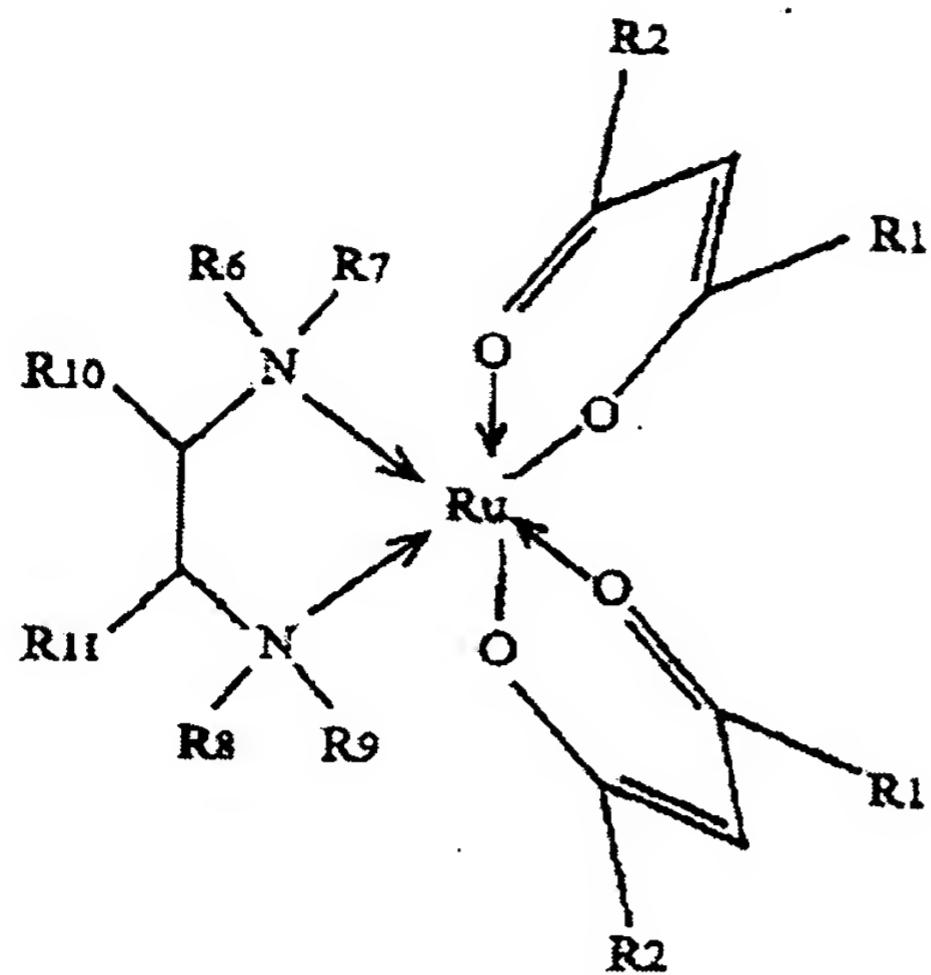
본원에 관한 제 1의 유기금속 화합물은, 유기루테늄 화합물을 주성분으로 하는 CVD용 원료화합물에 있어서, 상기 유기루테늄 화합물은, 다음 식으로 나타내어지는, 2개의 β -디케톤류 및 1개의 디엔류가 배위한 유기루테늄 화합물인 CVD용 원료 화합물이다.

식 3



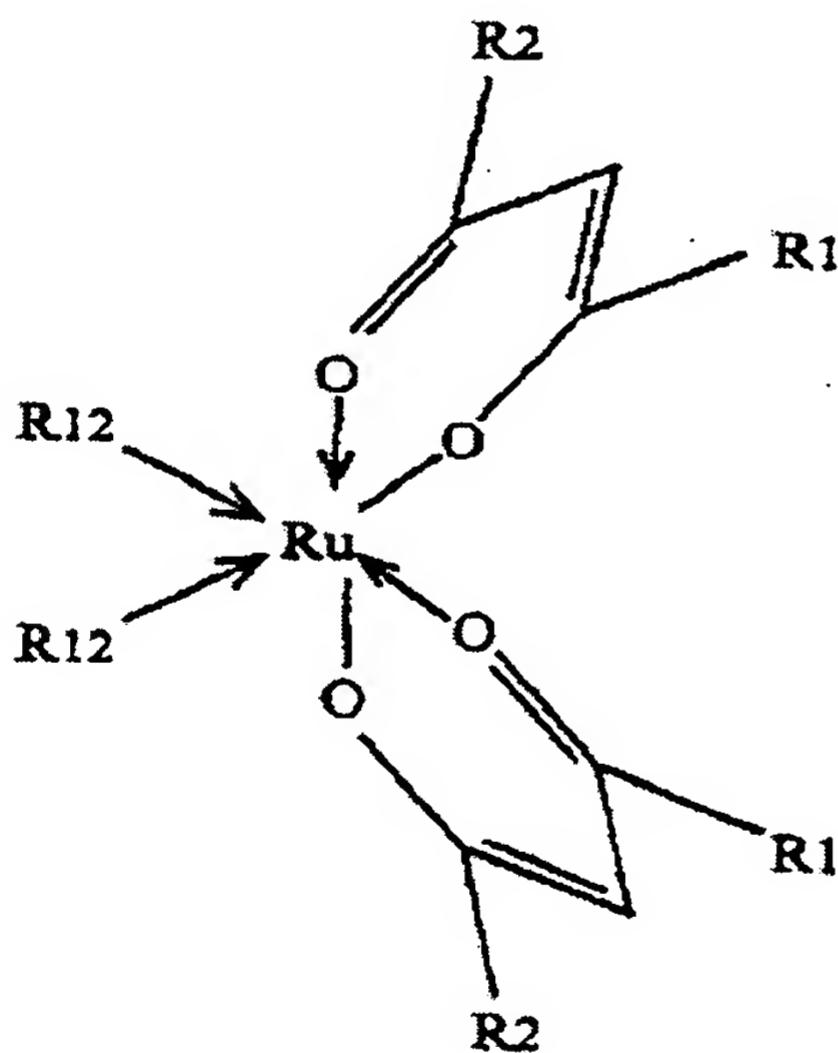
본원에 관한 제 2의 유기금속 화합물은, 유기루테늄 화합물을 주성분으로 하는 CVD용 원료 화합물에 있어서, 상기 유기루테늄 화합물은, 다음 식으로 나타내어지는, 2개의 β -디케톤류 및 1개의 디아민류가 배위한 유기루테늄 화합물인 CVD용 원료화합물이다.

식4



본원에 관한 제 3의 유기금속 화합물은, 유기루테늄 화합물을 주성분으로 하는 CVD용 원료화합물에 있어서, 상기 유기루테늄 화합물은, 다음 식으로 나타내어지는, 2개의 β -디케톤류 및 2개의 유기배위자가 배위한 유기루테늄 화합물인 CVD용 원료 화합물이다.

식 5



이와 같이, 본 발명에 관한 3종류의 유기루테늄 화합물은, 박막의 밀착성 향상의 요인이 되는 디케톤류가 2개 배위되어 있는 점을 공통의 특징으로 하고, 또한 소정의 배위자를 배위시키는 것으로, CVD 원료로서 필요한 높은 증기압 및 취급성(액체상태 유지의 가능성)을 확보한 것이다.

본 발명에 있어 배위되는 β -디케톤류는, 이미 기술한 것과 같이, 분자량이 커지면 증기압이 낮아지는 경향이 있기 때문에, 어느 쪽의 화합물에 있어서도 분자량이 낮은 것이 바람직하다. 이로부터, 본 발명에서 β -디케톤류의 치환기 R₁, R₂는 알킬기이고, 그것들의 탄소수의 합계를 소정의 범위로 한정하는 것으로 하고 있다. 요컨대, 제 1의 루테늄 화합물에 있어서는, R₁의 탄소수와 R₂의 탄소수와의 합계가 3~5로

하는 것이다. 이것은, 탄소수 3 미만이면, 실온에서 액체상태를 유지하는 것이 곤란한 화합물이 되기 때문이다. 탄소수 5를 넘으면, 분자량이 커져서 증기압이 낮아지기 때문이다. 그리고, 같은 이유에 의해, 제 2 및 제 3의 루테늄화합물에 있어서는, R₁의 탄소수와 R₂의 탄소수의 합계는 2~5로 하는 것이다.

또한, 이 β -디케톤류는, 치환기 R₁과 R₂가 다른 알킬기인 것, 예컨대, 비대칭형의 β -디케톤류인 것이 보다 바람직하다. 비대칭형의 β -디케톤류가 배위된 화합물 쪽이 액체상태를 유지하기가 보다 용이하기 때문이다.

그리고, 이상과 같은 조건에 의해, 본 발명에서 바람직한 β -디케톤류의 구체예로서는, 2,4-헥산디온, 5-메틸-2,4-헥산디온, 2,4-헵탄디온, 5-메틸-2,4-헵탄디온, 6-메틸-2,4-헵탄디온 및 2,4-옥탄디온을 들 수 있다. 또한, 이것들 중에서도, 직쇄구조를 갖는 것보다도, 분지쇄를 갖는 구조의 β -디케톤류를 배위한 것이, 증기압이 높게 되기 때문에 바람직하다. 따라서 상기 예 중에서 특히 바람직한 것은, 5-메틸-2,4-헥산디온, 5-메틸-2,4-헵탄디온 및 6-메틸-2,4-헵탄디온이다.

한편, 본 발명에 관한 유기루테늄 화합물은 각각 1개의 디엔류, 디아민류를 배위한다. 배위자를 미들의 배위자로 하는 것에 의해, 본 발명에 관한 유기루테늄 화합물은 증기압이 높고, CVD 원료로서 효율적인 박막제조가 가능해진다.

여기서, 우선 제 1 유기 화합물에서 배위하는 디엔류는, 사슬모양 디엔류에 한정되지 않고 고리모양 디엔류 미더라도 좋다. 그리고, 디엔류는 2개의 2중결합을 갖지만, 이것들의 2중결합간 거리와, 루테늄의 d궤도의 거리와의 관계는, 화합물의 열적안정성에 영향을 준다. 본 발명자들에 의하면, 이 디엔류의 2개의 2중결합간 거리가 지나치게 짧은 경우에는 디엔류의 배위가 생기지 않고, 지나치게 길면 배위는 하더라도 화합물의 열적안정성이 저하한다. 또한, 이 배위 디엔류는 분자량이 비교적 적은 쪽이 바람직하다. β -디케톤류의 경우와 같이, 분자량이 적은 쪽이 증기압을 높게 할 수가 있기 때문이다. 그래서 이러한 조건들을 고려하면, 바람직한 배위 디엔류로서는 1,5-시클로옥타디엔, 노보날디엔 및 1,4-시클로헥사디엔을 들 수 있다.

다음에, 제 2 유기 화합물의 배위자인 디아민류로서는, 동일하게 분자량이 적은 것이 조건이 된다. 그리고 더욱, 제 1 화합물과 유사하게, 배위하는 2개의 질소원자의 원자간 거리와 루테늄의 d궤도의 거리와의 관계에 의해 화합물의 열적안정성이 좌우된다. 이로부터 디아민류의 치환기 R₃~R₆는 수소 또는 알킬기이고, 탄소수의 합계는 2~8이 된다. 그리고 이 제 2 유기 화합물에서 배위하는 디아민류로서 바람직한 것은 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민이다.

그리고 본원에서는, 제 3 화합물로서, 2개의 유기 배위자를 배위하는 것을 개시한다. 그리고, 이 유기 배위자의 조건으로서는 소위 단좌 배위자로서 분자량이 적은 것, 루테늄에 대하여 결합력이 강한 것이다. 구체적으로는 콜레핀, 아민, 니트릴 및 카르보닐중 어느 하나가 바람직하다. 또한, 각 유기 배위자의 구체예로서는 콜레핀은 에틸렌, 프로필렌, 2-메틸프로필렌, 부텐 및 2,4-부타디엔이, 아민으로서는, 트리메틸아민 및 트리에틸아민이, 그리고 니트릴로서는, 아세토니트릴 및 아크릴로니트릴을 들 수 있다.

다음에, 본원에 관한 유기루테늄 화합물의 제조방법에 관하여 설명한다. 본 발명에 관한 유기루테늄 화합물은, 루테늄에 2종류의 유기 배위자를 배위하여 이루어진 것인데, 그 제조방법으로서는 다음 2가지의 방법이 있다.

제 1의 제조방법은, 루테늄 화합물과 디엔화합물, 디아민화합물 등을 반응시켜, 루테늄디엔 화합물 등을 제조하여 이것을 전구체로 하여, 이 전구체와 β -디케톤 화합물을 반응시켜, 목적하는 화합물을 제조하는 방법이다. 이 방법은, 본원 제 1 화합물(디엔류가 배위한 화합물)의 제조에 적합하다. 예컨대, 본 발명에 관한 제 1 유기루테늄 화합물의 하나인 비스(5-메틸-2,4-헥산디오네이트)(노보날디엔)루테늄(R₁=메틸기, R₂=프로필기)의 제조방법으로서는, 우선, 루테늄 화합물(염화루테늄 등)과 노보날디엔을 유기용매중에서 반응시켜 염화 노보날디엔루테늄을 제조하여, 이것을 전구체로 한다. 그리고 이 염화 노보날디엔루테늄과 5-메틸-2,4-헥산디온을 반응시키는 것에 의하여 비스(5-메틸-2,4-헥산디오네이트)(노보날디엔)루테늄을 얻을 수 있다.

제 2의 제조방법은, 루테늄화합물과 β -디케톤화합물을 반응시켜 트리스(β -디케토네이트)루테늄을 제조하여 이것을 전구체로 하고, 이 전구체와 디엔화합물, 디아민 화합물 등을 반응시켜 목적하는 화합물을 제조하는 방법이다. 이 방법은, 본원 제 2 화합물(디아민류가 배위한 화합물) 및 제 3 화합물(2개의 유기 배위자가 배위한 화합물)의 제조에 적합하다. 예컨대, 본 발명의 제 2의 유기루테늄 화합물의 하나인 비스(5-메틸-2,4-헥산디오네이트)(N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민)루테늄(R₁=메틸기, R₂=프로필기, R₃~R₆=메틸기)의 제조방법으로서는, 우선, 루테늄 화합물(염화루테늄 등)과 5-메틸-2,4-헥산디온을 수중에서 반응시키는 것에 의하여 트리스(5-메틸-2,4-헥산디오네이트)루테늄을 전구체로서 제조한다. 그리고 이 전구체와 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민을 반응시키는 것에 의하여 비스(5-메틸-2,4-헥산디오네이트)(N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민)루테늄을 제조할 수가 있다.

마지막으로, 본 발명에 관한 유기루테늄 화합물을 주성분으로 하는 CVD용 원료를 적용한 박막형성방법에 관해서 설명한다. 이 박막형성방법으로서는, 기본적으로는 일반적인 CVD법과 같다. 예컨대, 원료화합물을 기화하여 기판상으로 수송하고, 이것을 기판상에서 분해시키는 것에 의해 루테늄 또는 루테늄 화합물을 쇠출시키는 것이다.

이 원료화합물의 기화에 관해서는, 본 발명에 관한 유기루테늄 화합물은 상온에서 액체상태일 수 있기 때문에, 유기루테늄 화합물을 직접 가열하여 기화하는 방법이라도 좋지만, 적당한 용매에 본 발명에 관한 유기루테늄화합물을 용해시켜, 이 용액을 가열하여 기화하더라도 좋다. 후자의 경우의 용매로서는, 메탄을, 에탄을 및 프로판을 등의 유기용매가 사용된다.

또한, 원료의 기화방식은, 원료용기에 저장된 원료를 가열하면서 버블링(bubbling)하는 방식과, 원료용기에 저장된 원료를 기화기로써 가열기화하는 방식이 있으며, 본 발명의 화합물은 어느 쪽의 경우라도 적용 가능하다. 단지, 보다 안정적인 박막제조를 행하기 위해서는 기화기 방식이 바람직하다. 한편, 원료기화

시의 가열온도는, 원료를 직접 가열하는 경우에는 80~150°C로 하는 것이 바람직하다.

또한, 기화되어 기판표면에 수증된 원료분자를 분해시키는 방법에 관해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 열 CVD법, 플라즈마 CVD법 등 어느 쪽의 방식도 채용할 수가 있다. 특히, 열 CVD법은 장치가 간이하고, 또한 본 발명에 관한 원료물질은 분해온도가 비교적 낮기 때문에 기판손상의 우려도 없으므로 적합하다. 한편, 여기서의 기판온도에 관하여는, 250~400°C에서 루테늄 화합물을 분해시키는 것이 바람직하다.

또한, 이 CVD 공정에서는 반응기 내를 감압분위기로 하는 것이 바람직하다. 반응기 내를 감압하여 막두께 분포의 균일성, 스텝커버리지(단차피복능)를 양호한 것으로 할 수가 있기 때문이다. 이 반응기내 압력의 바람직한 범위는 10~500Pa이다.

발명의 실시의 형태

이하, 본 발명의 적합한 실시형태를 설명한다.

제 1 실시형태: 본 실시형태에서는 디엔류로서 1,5-시클로옥타디엔을, β -디케톤류로서 6-메틸-2,4-헵탄디온을 배위한 비스(6-메틸-2,4-헵탄디오네이트)(1,5-시클로옥타디엔)루테늄을 제조하였다.

3염화루테늄수화물($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)을 루테늄 양이 40.42g으로 되도록 용량 5L의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 에탄을 2700mL, 1,5-시클로옥타디엔 182mL를 더 가하였다. 그리고 이것을 대기중에서 8시간 환류하고, 얻어진 갈색침전을 여취하여 에탄을, 헥산으로 세정한 후 감압건조하였다. 이것에 의하여, 전구체인 염화(1,5-시클로옥타디엔)루테늄 103.6g를 얻었다. 다음에, 염화(1,5-시클로옥타디엔)루테늄 100g, 무수탄산나트륨 200g, 디메틸포름아미드 2000mL, 6-메틸-2,4-헵탄디온 150g을 용량 5L의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 140°C에서 1시간 가열하였다. 그리고 이 반응용액을 여과한 후, 여액을 초산에틸/10% 수산화나트륨 수용액계에 의해 추출하여, 초산에틸총을 농축하고 감압증류를 행하는 것에 의하여 비스(6-메틸-2,4-헵탄디오네이트)(1,5-시클로옥타디엔)루테늄 121.6g를 제조하였다.

제 2 실시형태: 본 실시형태에서는, 디엔류로서 노보날디엔을, β -디케톤류로서 5-메틸-2,4-헥산디온을 배위한 비스(5-메틸-2,4-헵탄디오네이트)(노보날디엔)루테늄을 제조했다.

3염화루테늄 수화물(루테늄 양으로 40.42g), 에탄을 2700mL, 노보날디엔 165mL를 세퍼러블 플라스크에 넣고 대기중에서 8시간 환류하였다. 그리고, 얻어진 갈색침전을 여취하여 에탄을, 헥산으로 세정한 후 감압건조하였다. 이것에 의하여 전구체인 염화(노보날디엔)루테늄 95.0g를 얻었다.

다음에, 염화(노보날디엔)루테늄 100g, 무수탄산나트륨 200g, 디메틸포름아미드 2000mL, 5-메틸-2,4-헥산디온 150g을 용량 5L의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 140°C에서 3시간 가열하였다. 그리고 이 반응용액을 제 1실시형태와 같게, 여과하여 여액을 추출하고, 유기총을 농축, 감압증류를 행하는 것에 의하여 비스(5-메틸-2,4-헥산디오네이트)(노보날디엔)루테늄 130.2g를 제조하였다.

제 3 실시형태: 본 실시형태에서는, 디엔류로서 노보날디엔을, β -디케톤류로서 6-메틸-2,4-헵탄디온을 배위한 비스(6-메틸-2,4-헵탄디오네이트)(노보날디엔)루테늄을 제조하였다.

우선, 제 1실시형태와 같은 방법에 의해, 3염화루테늄 수화물, 노보날디엔을 에탄을 내에서 반응시켜, 전구체인 염화(노보날디엔)루테늄 95.0g를 얻었다. 다음에, 염화(노보날디엔)루테늄 100g, 무수탄산나트륨 200g, 디메틸포름아미드 2000mL, 6-메틸-2,4-헵탄디온 165g을 용량 5L의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 140°C에서 3시간 가열하였다. 그리고 이 반응용액을 제 1실시형태와 같게, 여과하여 여액을 추출하여, 유기총을 농축, 감압증류를 행하는 것에 의하여 비스(6-메틸-2,4-헵탄디오네이트)(노보날디엔)루테늄 133.6g를 제조하였다.

제 4 실시형태: 본 실시형태에서는, 디아민류로서 N,N,N',N' -테트라메틸에틸렌디아민, β -디케톤류로서 5-메틸-2,4-헥산디온을 배위한 비스(5-메틸-2,4-헥산디오네이트)(N,N,N',N' -테트라메틸에틸렌디아민)루테늄을 제조하였다.

3염화루테늄 수화물을 루테늄 양이 80.15g이 되도록 용량 5L의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 물 3500mL, 5-메틸-2,4-헥산디온 334.1g를 더 가하여, 대기중에서 2시간 환류하였다. 그리고, 이것에 탄산수소나트륨 330g을 가하여 2시간 더 환류하였다. 얻어진 반응액을 초산에틸/10% 수산화나트륨 수용액계에 의해 추출하고, 초산에틸총을 증발건고하여 트리스(5-메틸-2,4-헥산디오네이트)루테늄의 적색결정 285.3g을 얻었다.

다음에, 트리스(5-메틸-2,4-헥산디오네이트)루테늄 100g, N,N,N',N' -테트라메틸에틸렌디아민 240g, 아연 250g, 에탄을 3000mL, 물 500mL를 용량 5L의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 질소분위기 중에서 24시간 환류하였다. 그리고 이 반응용액을 여과·농축한 후, 초산에틸/10% 수산화나트륨 수용액계에 의해 추출하여, 초산에틸총을 농축하고, 이것을 가스크로마토그래피로 정제하고, 다시 감압증류를 행하는 것에 의하여 비스(5-메틸-2,4-헥산디오네이트)(N,N -테트라메틸에틸렌디아민)루테늄 89.6g를 제조하였다.

제 5 실시예: 본 실시형태에서는, 2개의 유기 배위자로 아크릴로나트릴을, β -디케톤류로서 2,4-헥산디온을 배위한 비스(2,4-헥산디오네이트)디(아크릴로나트릴)루테늄을 제조하였다.

3염화루테늄 수화물을 루테늄 양이 80.15g이 되도록 용량 5L의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 물 3500mL, 2,4-헥산디온 297.5g를 더 가하여, 대기중에서 2시간 환류하였다. 그리고, 이것에 탄산수소나트륨 330g을 가하여 2시간 더 환류하였다. 얻어진 반응액을 추출하고, 유기총을 증발건고하여 트리스(2,4-헥산디오네이트)루테늄의 적색결정 285.3g을 얻었다.

그리고, 트리스(2,4-헥산디오네이트)루테늄 100g, 아크릴로나트릴 220g, 아연 250g, 에탄을 3000mL, 물 500mL를 용량 5L의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 질소분위기 중에서 24시간 환류하였다. 그리고 이 반응용액을 제 4실시형태와 같이, 여과·농축한 뒤, 추출하여 가스크로마토그래피로 정제하고, 더욱 감압증류를

행하는 것에 의하여 비스(2,4-헥산디오네이트)디(아크릴로니트릴)루테늄 90.7g을 제조하였다.

다음에, 제조된 유기 루테늄화합물중 제 2, 제 3실시형태에 관한 유기루테늄 화합물에 관해서, 열질량-시차열분석(TG-DTA)을 행하였다. 측정조건은 습온속도 5°C/min에서 아르곤기류중에서의 측정으로 하였다. 그리고 비교로서 트리스(2,4-옥타디오네이트)루테늄에 관해서 TG-DTA 분석도 행하였다.

그 결과, 제 2, 제 3실시형태에 관한 유기루테늄 화합물의 50% 감량온도는, 각각 234°C(감량율 99%), 246°C(감량율 97%)였다. 이것에 대한 비교예인 트리스(2,4-옥타디오네이트)루테늄은, 감량온도 273°C(감량율 99%)였다. 이것으로부터, 제 2, 제 3 실시형태에 관한 유기루테늄 화합물은, 기화온도가 낮은데다가 감량율이 높아, 효율적인 기화(박막제조)가 가능하다는 것을 알 수 있다.

다음에, 제조된 제 1~제 5 실시형태에 관한 유기루테늄 화합물을 원료로한 CVD법에 의해 루테늄박막을 제조하였다. 여기서는, 용매로서 메탄올에 원료화합물을 용해시켜, 이 용액을 기화기로 기화시켜 기판상에 원료가스를 공급하는 방식에 의해 박막을 제조하였다.

용액농도: 0.5mol/L

용액공급속도: 0.05mL/min.

기화온도: 190°C

캐리어가스: 마르곤(500sccm)

반응가스: 산소(25sccm)

챔버압력: 133Pa(1torr)

기판: SiO₂ 웨이퍼

기판온도: 310°C

성막시간: 20분

또, 이것에 대한 비교예로서, 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄을 원료로하여 루테늄박막제조를 행하였다. 이 비교예에서는, 원료화합물원액(농도100%)을 기화기로 가열하는 방식으로 박막을 제조하였다. 제조조건은 아래와 같이 하였다.

원료공급속도: 0.005g/min

기화온도: 190°C

캐리어가스: 마르곤(200sccm)

반응가스: 산소(200sccm)

챔버압력: 666Pa(5torr)

기판: SiO₂ 웨이퍼

기판온도: 250°C

성막시간: 20분

이들 박막제조에 있어서는, 특별히 지장없이 루테늄박막을 제조할 수 있었다. 그래서, 박막의 밀착성을 검토하기 위한 시험을 행했다(이하, 필시험이라고 한다). 필시험은, 박막형성 후의 웨이퍼의 20cm × 20cm의 범위에 커터로 5mm × 5mm의 그리드를 형성하고(합계 1600 그리드), 거기에 시판되는 셀로판테이프를 붙인 뒤에 테이프를 벗기고, 그때의 루테늄박막이 박리한 그리드의 수를 계측하는 것에 의해 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타냈다.

표 1

	박막이 박리된 그리드 수
제 1 실시형태	0
제 2 실시형태	0
제 3 실시형태	2
제 4 실시형태	0
제 5 실시형태	1
비교예	35

이 필시험의 결과로부터, 본 실시형태로 제조한 유기루테늄 화합물에 의해 제조된 박막은 어느 것이나 기판과의 밀착성이 양호한 것이 확인되었다.

그리고, 이들 TG-DTA 분석 및 필시험의 결과를 합하면, 본 실시형태에 관한 유기루테늄 화합물은, 증기압 등의 둘정에 있어서 취급성이 우수하여, 더욱 밀착성이 양호한 양질의 박막을 제조할 수가 있어, CVD원료로서 지극히 바람직한 것이 확인되었다.

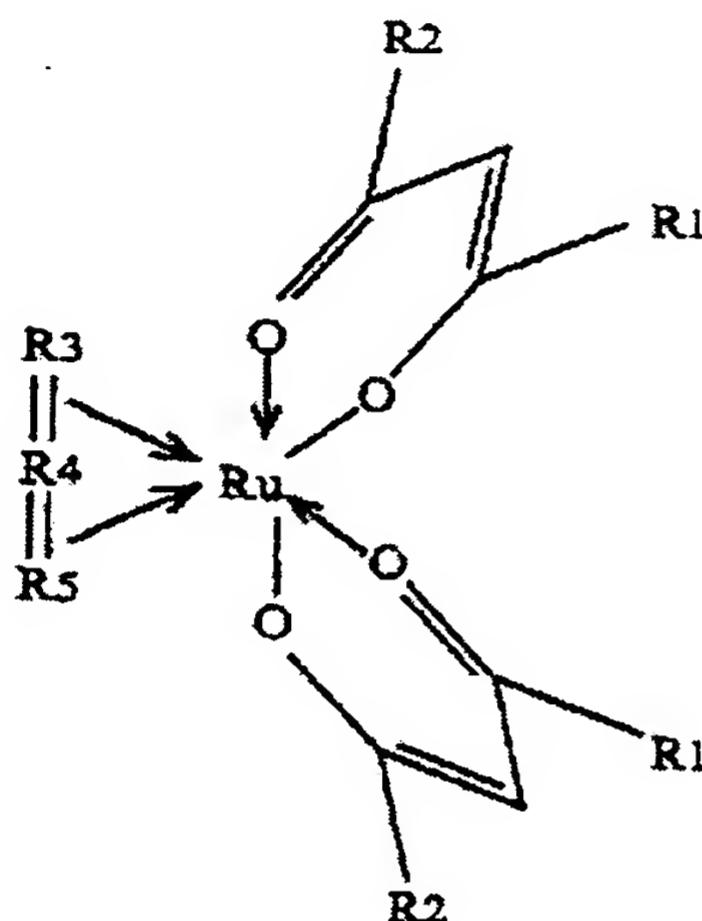
발명의 요지

미상과 같이 본 발명은 CVD 법에 의해 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물을 박막을 제조하기 위한 원료화합물에 관해서, 상온에서 액체상태인 것을 전제로 하고, 이것에 상기한 2개의 화합물의 장점, 요컨대, 안정성이 양호하고 증기압이 높으며 리사이클에 대응 가능할 뿐만 아니라, 기판에 대한 밀착성이 높은 박막을 얻을 수 있다는 조건을 구비하는 유기 루테늄 화합물을 제공한다. 그리고 그 유기 루테늄 화합물을 사용한 박막제조방법을 제공한다.

(57) 청구의 쟁취

청구항 1. 유기루테늄화합물을 주성분으로 하는 CVD용 원료 화합물에 있어서, 상기 유기루테늄 화합물이, 다음 식으로 나타내어지는, 루테늄에 2개의 β -디케톤류 및 1개의 디엔류가 배위한 유기루테늄 화합물인 CVD용 원료 화합물.

식 1

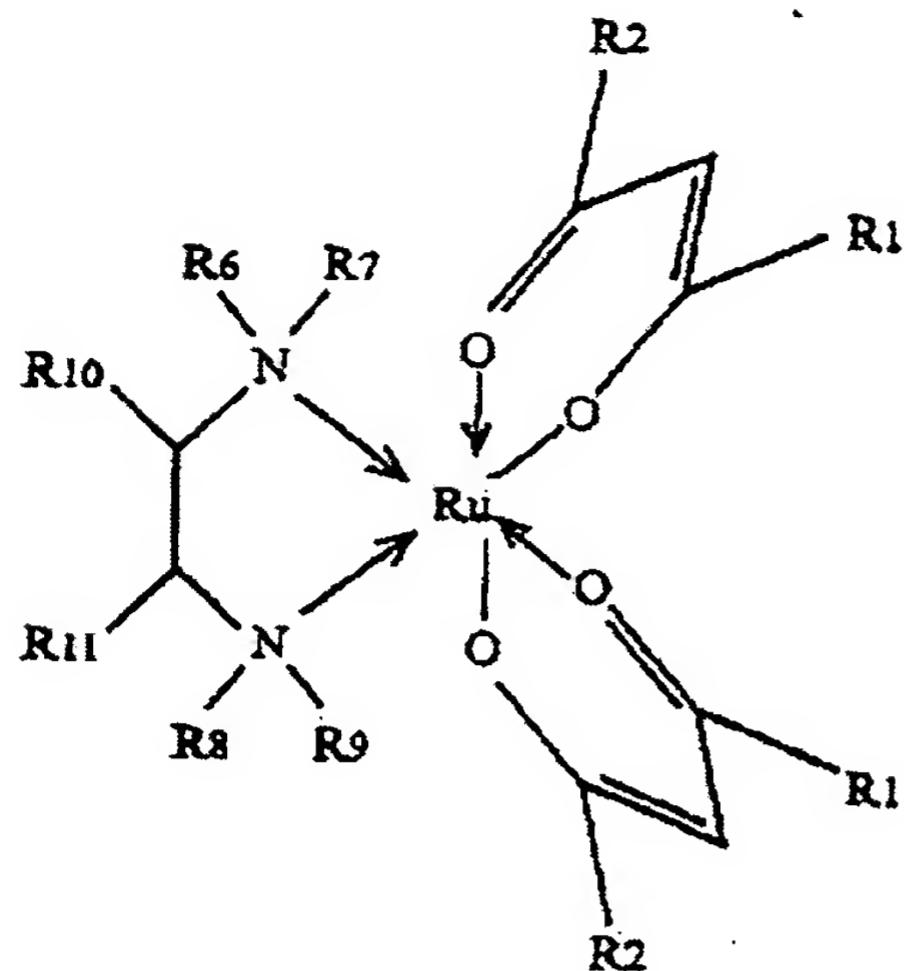


(구조식중, β -디케톤류의 치환기인 R_1 , R_2 는 알킬기이고, R_1 , R_2 에 포함되는 탄소수의 합계는 3~5이며, 디엔류를 구성하는 유기기인 R_3 , R_4 , R_5 는 서로 연결되어 고리를 형성하더라도 좋다.)

청구항 2. 제 1항에 있어서, 루테늄에 배위하는 디엔류는 1,4-시클로헥사디엔, 노보날디엔, 1,5-시클로옥타디엔인 것을 특징으로 하는 CVD용 원료 화합물.

청구항 3. 유기루테늄 화합물을 주성분으로 하는 CVD용 원료 화합물에 있어서, 상기 유기루테늄 화합물이, 다음 식으로 나타내어지는, 루테늄에 2개의 β -디케톤류 및 1개의 디아민류가 배위한 유기루테늄 화합물인 CVD용 원료 화합물.

식 2

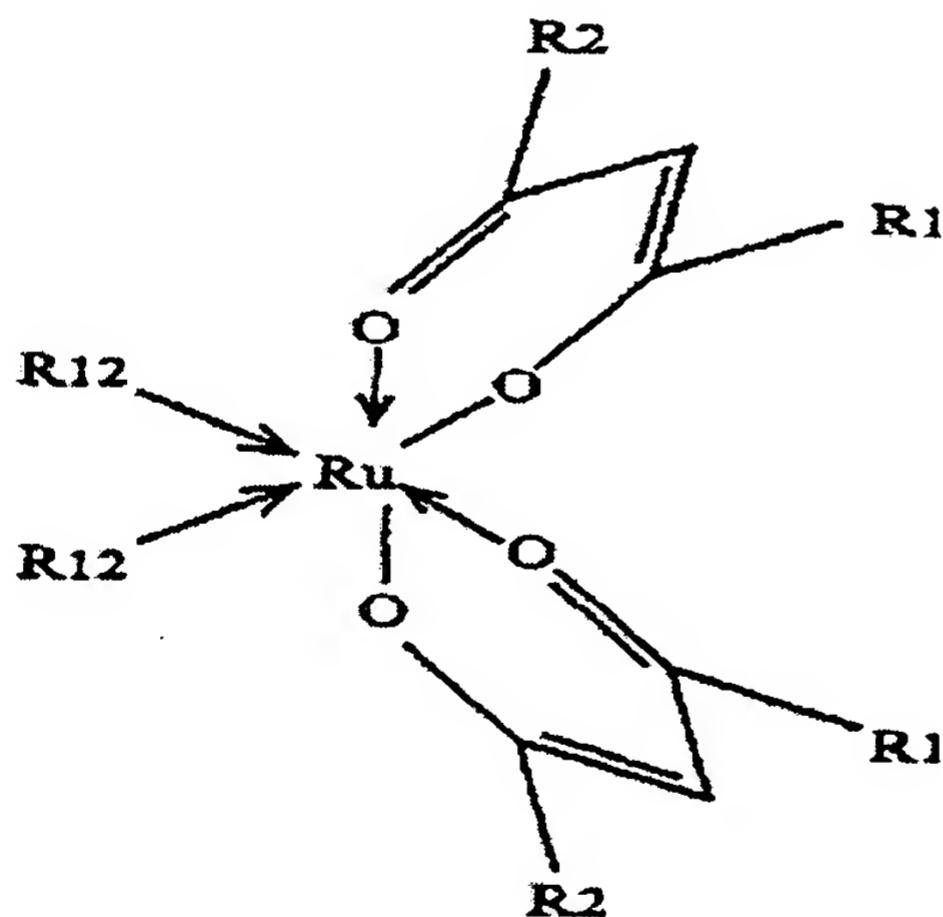


(구조식중, β -디케톤류의 치환기인 R_1 , R_2 는 알킬기이고, R_1 , R_2 에 포함되는 탄소수의 합계는 2~5이며, 디아민류의 치환기인 R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} 은 수소 또는 알킬기이고, 이들의 탄소수의 합계는 2~8이다.)

청구항 4. 제 3항에 있어서, 루테늄에 배위하는 디아민류는 N,N,N',N' -테트라메틸에틸렌디아민인 것을 특징으로 하는 CVD용 원료 화합물.

청구항 5. 유기루테늄 화합물을 주성분으로 하는 CVD용 원료 화합물에 있어서, 상기 유기루테늄 화합물은, 다음 식으로 나타내어지는, 루테늄에 2개의 β -디케톤류 및 2개의 유기 배위자가 배위한 유기루테늄 화합물인 CVD용 원료 화합물.

식 3



(구조식중, β -디케톤류의 치환기인 R_1 , R_2 는 알킬기이고, R_1 , R_2 에 포함되는 탄소수의 합계는 2~5이며, 유기배위자인 R_{12} 는 올레핀, 아민, 니트릴 및 카르보닐중 어느 하나이다.)

청구항 6. 제 5항에 있어서, 루테늄에 배위하는 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 2-메틸프로필렌, 부텐 및 1,3-부타디엔 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 CVD용 원료 화합물.

청구항 7. 제 5항에 있어서, 루테늄에 배위하는 아민은 트리메틸아민 및 트리에틸아민 중의 어느 하나

인 것을 특징으로 하는 CVD용 원료 화합물.

청구항 8. 제 5항에 있어서, 루테늄에 배위하는 니트릴은 아세토니트릴, 또는 아크릴로니트릴인 것을 특징으로 하는 CVD용 원료 화합물.

청구항 9. 제 1항 내지 제 3항중 어느 한 항에 있어서, β -디케톤류는 치환기인 R₁과 R₂가 다른 비대칭의 β -디케톤류인 것을 특징으로 하는 CVD용 원료 화합물.

청구항 10. 제 4항에 있어서, 루테늄에 배위하는 2개의 β -디케톤류는 2,4-헥산디온, 5-메틸-2,4-헥산디온, 2,4-헵탄디온, 5-메틸-2,4-헵탄디온 및 6-메틸-2,4-헵탄디온, 또는 2,4-옥탄디온인 것을 특징으로 하는 CVD용 원료 화합물.

청구항 11. 제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 기재된 CVD용 원료 화합물을 기화하여 기판상에 수송하고, 이것을 분해시키는 것에 의해 기판상에 루테늄 또는 루테늄화합물을 씌출시키는, 루테늄 또는 루테늄화합물 박막의 화학기상 증착방법.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.